

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. November 2004 (25.11.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/101648 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 69/02 (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/004817 (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum: 6. Mai 2004 (06.05.2004) (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch (72) Erfinder; und

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WINTERLING, Helmut [DE/DE]; Wittelsbachstr. 7, 67061 Ludwigshafen (DE). DEMETER, Jürgen [DE/DE]; Bruderweg 25, 67069 Ludwigshafen (DE). DEININGER, Jürgen [DE/DE]; Robert-Koch-Str.48, 68723 Oftersheim (DE). KORY, Gad [IL/DE]; Bergstr. 11, 69251 Gaiberg (DE). SÖTJE, Oliver [DE/DE]; Freiheitsplatz 13, 68199 Mannheim (DE). WILMS, Axel [DE/DE]; Raiffeisenstrasse 25, 67256 Weisenheim (DE). WEISS, Robert [DE/DE]; Triftweg 25, 67281 Kirchheim (DE). KREMPEL, Kurt [DE/DE]; Amselweg 10, 67127 Röderseim-Gronau (DE). BENISCH, Christoph [DE/DE]; Windmühlstr. 21, 68165 Mannheim (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- mit geänderten Ansprüchen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 2004/101648 A1

(54) Title: POLYAMIDES

(54) Bezeichnung: POLYAMIDE

(57) Abstract: The invention relates to a polyamide, the main chain thereof containing a chemically bonded amine selected from the group consisting of 2-methyl-1,5-diaminopentane and 1-amino-2-R-cyclopent-1-ene, wherein R represents a functional group that can react with an amino group to form an amide group. The invention also relates to a method for producing one such polyamide, and to fibres, films and moulded bodies containing the same.

(57) Zusammenfassung: Polyamid, dessen Hauptkette ein Amin, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Methyl-1,5-Diaminopentan und 1-Amino-2-R-cyclopent-1-en, wobei R eine gegenüber einer Aminogruppe zur Ausbildung einer Amidgruppe fähige funktionelle Gruppe darstellt, chemisch gebunden enthält, sowie Verfahren zur Herstellung eines solchen Polyamids und Fasern, Folien und Formkörper, enthaltend ein solches Polyamid.

Polyamide**Beschreibung**

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Polyamid, dessen Hauptkette ein Amin, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Methyl-1,5-Diaminopentan und 1-Amino-2-R-cyclopent-1-en, wobei R eine gegenüber einer Aminogruppe zur Ausbildung einer Amidgruppe fähige funktionelle Gruppe darstellt, oder deren Gemische chemisch gebunden enthält.

10 Ferner betrifft sie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Polyamids, sowie Fasern, Folien und Formkörper, enthaltend mindestens ein solches Polyamid.

15 Polyamide, insbesondere Polyamid 6 und Polyamid 6.6, sind technisch bedeutsame Polymere. Zu ihrer Herstellung setzt man üblicherweise geeignete Monomere, wie Caprolactam, Adipinsäure oder Hexamethylendiamin, in Gegenwart von Wasser um.

Nach der Herstellung werden die Polyamide bekanntermaßen verformt, beispielsweise zu Fasern, Folien oder Formkörpern.

20 Solche Fasern oder daraus hergestellt textile Gegenstände, wie Bekleidung oder Teppichböden, Folien oder Formkörper werden anschließend üblicherweise eingefärbt. Dies kann beispielsweise im Falle von Fasern oder daraus hergestellten textilen Gegenständen mittels Färbebädern oder im Falle von textilen Gegenständen, Folien oder 25 Formkörpern durch Bedrucken geschehen.

Bei diesem Anfärben ist eine hohe Anfärbegeschwindigkeit, also eine rasche Farbaufnahme durch das Polyamid, zur Erzielung einer hohen Prozessgeschwindigkeit wünschenswert.

30 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Polyamid bereitzustellen, das eine gegenüber Polyamiden gemäß Stand der Technik erhöhte Anfärbegeschwindigkeit aufweist, sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Polyamids.

35 Demgemäß wurde das eingangs definierte Polyamid, ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie Fasern, Folien und Formkörper, enthaltend mindestens ein solches Polyamid, gefunden.

Unter Polyamiden werden Homopolymere, Copolymere, Mischungen und Ppropfungen 40 von synthetischen langkettigen Polyamiden verstanden, die als wesentlichen Bestandteil wiederkehrend Amid-Gruppen in der Polymer-Hauptkette aufweisen. Beispiele sol-

cher Polyamide sind Nylon 6 (Polycaprolactam), Nylon 6,6 (Polyhexamethylenadipamid), Nylon 4,6 (Polytetramethylenadipamid), Nylon 6,10 (Polyhexamethylenebacamid), Nylon 7 (Polyenantholactam), Nylon 11 (Polyundecanolactam), Nylon 12 (Polydodecanolactam). Diese Polyamide tragen bekanntermaßen den generischen Namen

5 Nylon. Unter Polyamiden werden auch die sogenannten Aramide verstanden (aromatische Polyamide), wie Poly-metaphenylen-isophthalamid (NOMEX® Faser, US-A-3,287,324) oder Poly-paraphenylen-terephthalamid (KEVLAR® Faser, US-A-3,671,542).

10 Die Herstellung von Polyamiden kann prinzipiell nach zwei Verfahren erfolgen.

Bei der Polymerisation von Dicarbonsäuren und Diaminen, wie auch bei der Polymerisation von Aminosäuren oder deren Derivaten, wie Aminocarbonsäurenitrilen, Aminocarbonsäureamiden, Aminocarbonsäureestern oder Aminocarbonsäuresalzen, reagieren die Amino- und Carboxyl-Endgruppen der Ausgangsmonomere oder Ausgangs oligomere miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Wasser. Das Wasser kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden. Bei der Polymerisation von Aminocarbonsäureamiden reagieren die Amino- und Amid-Endgruppen der Ausgangsmonomere oder Ausgangs oligomere miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und

15 Ammoniak. Der Ammoniak kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden. Bei der Polymerisation von Aminocarbonsäureestern reagieren die Amino- und Ester-Endgruppen der Ausgangsmonomere oder Ausgangs oligomere miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Alkohol. Der Alkohol kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden. Bei der Polymerisation von Aminocarbonsäurenitrilen können die Nitrilgruppen zunächst mit Wasser zu Amid- oder Carbonsäuregruppen und die entstandenen Aminocarbonsäureamide oder Aminocarbonsäuren wie beschrieben umgesetzt werden. Diese Polymerisationsreaktion bezeichnet man üblicherweise als Polykondensation.

20

25

30 Die Polymerisation von Lactamen als Ausgangsmonomeren oder Ausgangs oligomeren bezeichnet man üblicherweise als Polyaddition.

Solche Polyamide können nach an sich bekannten Verfahren, wie sie beispielsweise in DE-A-14 95 198, DE-A-25 58 480, EP-A-129 196 oder in: Polymerization Processes, Interscience, New York, 1977, S. 424-467, insbesondere S. 444-446, beschrieben sind, erhalten werden aus Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lactamen, omega-Aminocarbonsäuren, omega-Aminocarbonsäurenitrilen, omega-Aminocarbonsäureamiden, omega-Aminocarbonsäuresalze, omega-Aminocarbonsäureester, äquimolaren Mischungen aus Diaminen und Dicarbonsäuren,

Dicarbonsäure/Diamin-Salzen, Dinitrilen und Diaminen oder Gemischen solcher Monomere.

Als Monomere kommen

5

Monomere oder Oligomere eines C₂- bis C₂₀- vorzugsweise C₂- bis C₁₈- arylaliphatischen oder vorzugsweise aliphatischen Lactams, wie Enantholactam, Undecanolactam, Dodecanolactam oder Caprolactam,

10 Monomere oder Oligomere von C₂- bis C₂₀-, vorzugsweise C₃- bis C₁₈- Aminocarbonsäuren, wie 6-Aminocapronsäure, 11-Aminoundecansäure, sowie deren Salze, wie Alkalosalze, beispielsweise Lithium-, Natrium-, Kalium-Salze,

15 Monomere oder Oligomere von C₂- bis C₂₀-, vorzugsweise C₃- bis C₁₈- Aminocarbonsäurenitrilen, wie 6-Aminocapronitril, 11-Aminoundecansäurenitril,

Monomere oder Oligomere von C₂- bis C₂₀-Aminosäureamiden, wie 6-Aminocapronsäureamid, 11-Aminoundecansäureamid,

20 Ester, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylester, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, s-Butyl-ester, von C₂- bis C₂₀-, vorzugsweise C₃- bis C₁₈-Aminocarbonsäuren, wie 6-Aminocapronsäureester, beispielsweise 6-Aminocapronsäuremethylester, 11-Aminoundecansäureester, beispielsweise 11-Aminoundecansäuremethylester,

25 Monomere oder Oligomere eines C₂- bis C₂₀-, vorzugsweise C₂- bis C₁₂-Alkyldiamins, wie Tetramethylendiamin oder vorzugsweise Hexamethylendiamin, mit einer C₂- bis C₂₀-, vorzugsweise C₂- bis C₁₄- aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dinitrile, wie Sebacinsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decan-1,10-dinitril oder Adipodinitril,

30

Monomere oder Oligomere eines C₂- bis C₂₀-, vorzugsweise C₂- bis C₁₂-Alkyldiamins, wie Tetramethylendiamin oder vorzugsweise Hexamethylendiamin, mit einer C₈- bis C₂₀-, vorzugsweise C₈- bis C₁₂- aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise 35 Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

Monomere oder Oligomere eines C₂- bis C₂₀-, vorzugsweise C₂- bis C₁₂-Alkyldiamins, wie Tetramethylendiamin oder vorzugsweise Hexamethylendiamin, mit einer C₉- bis C₂₀-, vorzugsweise C₉- bis C₁₈- arylaliphatischen Dicarbonsäure oder 40 deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,

Monomere oder Oligomere eines C₆- bis C₂₀-, vorzugsweise C₆- bis C₁₀- aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenyldiamin,
mit einer C₂- bis C₂₀-, vorzugsweise C₂- bis C₁₄- aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dinitrile, wie Sebacinsäure, Dodecanedisäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decan-1,10-dinitril oder Adipodinitril,

5

Monomere oder Oligomere eines C₆- bis C₂₀- vorzugsweise C₆- bis C₁₀- aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenyldiamin,
10 mit einer C₈- bis C₂₀-, vorzugsweise C₈- bis C₁₂- aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

15 Monomere oder Oligomere eines C₆- bis C₂₀- vorzugsweise C₆- bis C₁₀- aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenyldiamin,
mit einer C₉- bis C₂₀-, vorzugsweise C₉- bis C₁₈- arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenyldiessigsäure,

20 Monomere oder Oligomere eines C₇- bis C₂₀-, vorzugsweise C₈- bis C₁₈- arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylyldiamin,
mit einer C₂- bis C₂₀-, vorzugsweise C₂- bis C₁₄- aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dinitrile, wie Sebacinsäure, Dodecanedisäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decan-1,10-dinitril oder Adipodinitril,

25 Monomere oder Oligomere eines C₇- bis C₂₀-, vorzugsweise C₈- bis C₁₈- arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylyldiamin,
mit einer C₆- bis C₂₀-, vorzugsweise C₆- bis C₁₀- aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

30 Monomere oder Oligomere eines C₇- bis C₂₀-, vorzugsweise C₈- bis C₁₈- arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylyldiamin,
mit einer C₉- bis C₂₀-, vorzugsweise C₉- bis C₁₈- arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenyldiessigsäure,

35 sowie Homopolymere, Copolymere, Mischungen und Propfungen solcher Ausgangsmonomere oder Ausgangs oligomere in Betracht.

Als Oligomere können insbesondere die Dimeren, Trimeren, Tetrameren, Pentamere oder Hexameren der genannten Monomere oder von Gemischen solcher Monomere eingesetzt werden.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Lactam Caprolactam, als Diamin Tetramethylendiamin, Hexamethylendiamin oder deren Gemische und als Dicarbonsäure Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure oder deren Gemische ein. Besonders bevorzugt ist als Lactam Caprolactam, als Diamin Hexamethylendiamin und als Dicarbonsäure Adipinsäure oder Terephthalsäure oder deren Gemische.

10

Besonders bevorzugt sind dabei solche Ausgangsmonomere oder Ausgangs oligomere, die bei der Polymerisation zu den Polyamiden Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 4,6, Nylon 6,10, Nylon 6,12, Nylon 7, Nylon 11, Nylon 12 oder den Aramiden Poly-metaphenylen-15 isophthalamid oder Poly-paraphenylen-terephthalamid, insbesondere zu Nylon 6 oder Nylon 66, führen.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man bei der Herstellung der Polyamide einen oder mehrere Kettenregler einsetzen. Als Kettenregler kommen vorteilhaft Verbindungen in Betracht, die eine oder mehrere, wie zwei, drei oder vier, im Falle von Systemen in Form von Fasern bevorzugt zwei, bei der Polyamidbildung reaktive Amino-Gruppen oder eine oder mehrere, wie zwei, drei oder vier, im Falle von Systemen in Form von Fasern bevorzugt zwei, bei der Polyamidbildung reaktive Carboxyl-Gruppen aufweisen.

25

Im ersten Fall erhält man Polyamide, bei denen die zur Herstellung des Polyamids eingesetzten Monomere und Kettenregler eine höhere Zahl an zur Bildung der Polymerkette eingesetzten Amino-Gruppen oder deren Äquivalente als zur Bildung der Polymerkette eingesetzte Carbonsäure-Gruppen oder deren Äquivalente aufweisen.

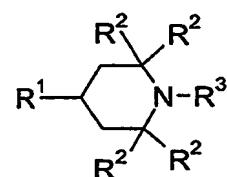
30 Im zweiten Fall erhält man Polyamide, bei denen die zur Herstellung des Polyamids eingesetzten Monomere und Kettenregler eine höhere Zahl an zur Bildung der Polymerkette eingesetzten Carbonsäure-Gruppen oder deren Äquivalente als zur Bildung der Polymerkette eingesetzte Amino-Gruppen oder deren Äquivalente aufweisen.

35 Als Kettenregler können vorteilhaft Monocarbonsäuren, wie Alkancarbonsäuren, beispielsweise Essigsäure, Propionsäure, wie Benzol- oder Naphthalinmonocarbonsäure, beispielsweise Benzoesäure, Dicarbonsäuren, wie C₄-C₁₀-Alkandicarbonsäure, beispielsweise Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, C₅-C₈-40 Cycloalkandicarbonsäuren, beispielsweise Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, Benzol-

oder Naphthalindicarbonsäure, beispielsweise Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, C₂- bis C₂₀-, vorzugsweise C₂- bis C₁₂-Alkylamine, wie Cyclohexylamin, C₆- bis C₂₀-, vorzugsweise C₆- bis C₁₀- aromatische Monoamine, wie Anilin, oder C₇- bis C₂₀-, vorzugsweise C₈- bis C₁₈- arylaliphatische Monoamine, wie Benzylamin, Diamine, wie C₄-C₁₀-Alkandiamine, beispielsweise Hexamethylendiamin eingesetzt werden.

Die Kettenregler können unsubstituiert oder substituiert sein, beispielsweise durch aliphatische Gruppen, vorzugsweise C₁-C₈-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, OH, =O, C₁-C₈-Alkoxy, COOH, C₂-C₆-Carbalkoxy, C₁-C₁₀-Acyloxy, oder C₁-C₈-Alkylamino, Sulfonsäure oder deren Salze, wie Alkali- oder Erdalkalisalze, Cyano, oder Halogene, wie Fluor, Chlor, Brom. Beispiele für substituierte Kettenregler sind Sulfoisophthalsäure, deren Alkali- oder Erdalkalisalze, wie Lithium-, Natrium oder Kalium-Salze, Sulfoisophthalsäureester, beispielsweise mit C₁-C₁₆-Alkanolen, oder Sulfoisophthalsäuremono- oder diamide, insbesondere mit zur Bildung von Polyamiden geeigneten, mindestens eine Aminogruppe tragenden Monomeren, wie Hexamethylendiamin oder 6-Aminocapronsäure.

20 Bevorzugt kommen als Kettenregler sterisch gehinderte Piperidin-Derivate der Formel



wobei

25 R¹ für eine funktionelle Gruppe steht, die zur Amidbildung gegenüber der Polymerkette des Polyamids fähig ist, vorzugsweise eine Gruppe -(NH)R⁵, wobei R⁵ für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht, oder eine Carboxylgruppe oder ein Carboxylderivat oder eine Gruppe -(CH₂)_x(NH)R⁵, wobei X für 1 bis 6 steht und R⁵ für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht, oder eine Gruppe -(CH₂)_yCOOH, wobei Y für 1 bis 6 steht, oder ein -(CH₂)_yCOOH Säurederivat, wobei Y für 1 bis 6 steht, insbesondere für eine Gruppe -NH₂ steht,

30 R² für eine Alkylgruppe steht, vorzugsweise eine C₁-C₄-Alkylgruppe, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, s-Butyl, insbesondere eine Methylgruppe,

35 R³ für eine Alkylgruppe steht, vorzugsweise eine C₁-C₄-Alkylgruppe, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, s-Butyl,

R^3 für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder O- R^4 steht, wobei R^4 für Wasserstoff oder C₁-C₇-Alkyl steht,
insbesondere R^3 für Wasserstoff steht,

5

in Betracht.

In solchen Verbindungen reagieren üblicherweise die tertiären, insbesondere sekundären Aminogruppen der Piperidin-Ringsysteme dabei wegen sterischer Hinderung nicht.

10

Besonders bevorzugt als sterisch gehindertes Piperidin-Derivat ist 4-Amino-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin.

15 Vorteilhaft kann man einen Kettenregler in Mengen von mindestens 0,001 Mol-%, vorzugsweise mindestens 0,01 Mol-%, insbesondere mindestens 0,03 Mol-%, besonders bevorzugt mindestens 0,08 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, einsetzen.

20 Vorteilhaft kann man einen Kettenregler in Mengen von höchstens 2,0 Mol-%, vorzugsweise höchstens 1 Mol-%, insbesondere höchstens 0,6 Mol-%, besonders bevorzugt höchstens 0,5 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, einsetzen.

25 Erfindungsgemäß enthält die Hauptkette des Polyamids ein Amin, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Methyl-1,5-Diaminopentan und 1-Amino-2-R-cyclopent-1-en, wobei R eine gegenüber einer Aminogruppe zur Ausbildung einer Amidgruppe fähige funktionelle Gruppe darstellt, chemisch gebunden.

30 Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter dem Begriff des genannten Amins ein solches Amin wie auch ein Gemisch solcher Amine verstanden.

35 2-Methyl-1,5-diaminopentan und Verfahren zur Herstellung dieser Verbindung sind bekannt. So kann 2-Methyl-1,5-diaminopentan beispielsweise durch Hydrierung von 2-Methyl-glutarodinitril erhalten werden, welches seinerseits bei der technischen Adipodinitrilsynthese durch doppelte Hydrocyanierung von Butadien als Nebenprodukt in erheblichen Mengen anfällt.

40 Erfindungsgemäß stellt R in dem Amin 1-Amino-2-R-cyclopent-1-en eine gegenüber einer Aminogruppe zur Ausbildung einer Amidgruppe fähige funktionelle Gruppe dar. Vorteilhaft kommt als R eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus der Gruppe beste-

hend aus Carbonsäure (COOH), Carbonsäureester, Carbonsäureamid und Nitril (CN), insbesondere Nitril, oder deren Gemische in Betracht.

Steht R für einen Carbonsäureester, wie einen Ester eines aromatischen, vorzugsweise aliphatischen Alkohols, insbesondere C₁- bis C₁₆-Alkohols, so kann in einer besonders bevorzugten Ausführungsform R für einen Carbonsäureester ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, s-Butyl-, i-Butyl- oder t-Butylester oder deren Gemische, insbesondere Methylester, stehen.

10 Steht R für Carbonsäureamid, so kann das Carbonsäureamid unsubstituiert sein, und somit R für die Gruppe CONH₂ stehen, oder substituiert sein durch einen oder zwei aromatische, vorzugsweise aliphatische Reste, insbesondere C₁- bis C₁₆-Reste, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, s-Butyl-, i-Butyl- oder t-Butyl oder deren Gemische, insbesondere Methyl, stehen, wie N-Methyl- oder N,N-Dimethyl-Amid.

Die Herstellung von Amin 1-Amino-2-R-cyclopent-1-en mit der genannten Bedeutung von R ist an sich bekannt. So kann beispielsweise 1-Amino-2-cyano-cyclopent-1-en durch interne Cyclisierung aus Adipodinitril erhalten werden. Die anderen in Betracht 20 kommenden Verbindungen können beispielsweise erhalten werden durch Umsetzung der Cyanogruppe in 1-Amino-2-cyano-cyclopent-1-en nach an sich bekannten Verfahren, wie teilweise oder vollständige Hydrolyse der Cyanogruppe.

Vorteilhaft kann der Gehalt an Amin, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Methyl-1,5-Diaminopentan und 1-Amino-2-R-cyclopent-1-en, wobei R eine gegenüber einer Aminogruppe zur Ausbildung einer Amidgruppe fähige funktionelle Gruppe darstellt, mindestens 0,001 Mol-%, vorzugsweise mindestens 0,01 Mol-%, insbesondere mindestens 0,03 Mol-%, besonders bevorzugt mindestens 0,08 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, betragen.

30 Vorteilhaft kann der Gehalt an Amin, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Methyl-1,5-Diaminopentan und 1-Amino-2-R-cyclopent-1-en, wobei R eine gegenüber einer Aminogruppe zur Ausbildung einer Amidgruppe fähige funktionelle Gruppe darstellt, höchstens 2,0 Mol-%, vorzugsweise höchstens 1 Mol-%, insbesondere höchstens 0,6 Mol-%, besonders bevorzugt höchstens 0,5 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, betragen.

Die erfindungsgemäßen Polyamide sind erhältlich, indem man die Umsetzung von zur Bildung eines Polyamids geeigneten Monomeren, Oligomeren oder deren Gemische 40 zu einem Polyamid in Gegenwart eines Amins, ausgewählt aus der Gruppe bestehend

aus 2-Methyl-1,5-Diaminopentan und 1-Amino-2-R-cyclopent-1-en, wobei R eine gegenüber einer Aminogruppe zur Ausbildung einer Amidgruppe fähige funktionelle Gruppe darstellt, durchführt.

5 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyamide können die für die Herstellung von Polyamiden aus den entsprechenden Monomeren üblichen Verfahrensbedingungen angewendet werden, wie sie beispielsweise in DE-A-14 95 198, DE-A-25 58 480, EP-A-129 196, DE-A-19 709 390, DE-A-35 34 817, WO 99/38908, WO 99/43734, WO 99/43732, WO 00/24808, WO 01/56984 oder in Polymerization Processes, Interscience, New York, 1977, S. 424-467, insbesondere S. 444-446, beschrieben sind.

10

In einer bevorzugten Ausgestaltung kann man die Polymerisation bzw. Polykondensation nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in Gegenwart mindestens eines Pigments durchführen. Bevorzugte Pigmente sind Titandioxid, vorzugsweise in der Anatase- oder der Rutil-Kristallform, oder farbgebende Verbindungen anorganischer oder organischer Natur. Die Pigmente werden vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 5 Gewichtsteile, insbesondere 0,02 bis 2 Gewichtsteile, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyamid, zugegeben. Die Pigmente können dem Reaktor mit den Ausgangsstoffen oder getrennt davon zugeführt werden.

20 Weiterhin kann zur Herstellung der Polyamide neben den beiden genannten, bevorzugten Verfahren die anionische Polymerisation herangezogen werden.

Bei der anionischen Polymerisation werden üblicherweise

25

- a) ein Lactam oder eine Mischung von Lactamen,
- b) ein Lactamat oder eine Verbindung, die aus einem Lactam gemäß a) ein Lactamat freisetzt, oder Mischungen solcher Komponenten und

30

- c) ein die Polymerisation regulierender Aktivator, miteinander umgesetzt unter Erhalt eines Polyamids.

35 Verfahren zur anionischen Polymerisation von Lactamen, die auch als alkalische Polymerisation von Lactamen bezeichnet wird, sowie geeignete Verbindungen a), b) und c) sind allgemein bekannt, beispielsweise aus US-A-3,206,418, US-A-3,207,713, US-A-3,494,999, US-A-3,793,255, US-A-4,233,433, US-A-4,393,193, US-A-4,503,014, US-A-5,747,634, WO-A-00/58387, WO-A-01/49906, International Polymer Processing 16(2) (2001) 172-182 oder Fourné, Synthetische Fasern, Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1995, Seite 38-39.

Die erfindungsgemäßen Polyamide können vorteilhaft zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörper, die ein solches Polyamid enthalten, insbesondere aus einem solchen Polyamid bestehen, eingesetzt werden.

5

Beispiele

In den Beispielen wurde die Lösungsviskosität als relative Lösungsviskosität in 96%-Schwefelsäure gemessen gemäß DIN 51562-1 bis -4.

10

Hierbei wurde 1 g Polymer auf 100 ml Lösung eingewogen und die Durchlaufzeit in einem Ubbelohde-Viskosimeter gegen das reine Lösungsmittel gemessen.

Beispiel 1

15

In einem Druckkessel wurden 500 kg (4419 mol) Caprolactam, 50 kg vollentsalztes Wasser und 1046 g (9 mol) 2-Methyl-1,5-diaminopentan unter Stickstoffatmosphäre auf eine Innentemperatur von 270°C aufgeheizt, direkt im Anschluss innerhalb einer Stunde auf Normaldruck entspannt und 60 Minuten nachkondensiert und ausgefahren.

20 Das ausgefahrene Polyamid wurde extrahiert, getrocknet und in der festen Phase auf eine relative Lösungsviskosität von $RV=2,70$ getempert.

Vergleichsbeispiel 1

25 Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren mit der Ausnahme, daß 1046 g (9 mol) Hexamethylendiamin anstelle von 2-Methyl-1,5-diaminopentan zugegeben wurde. Die Lösungsviskosität nach Temperung betrug $RV = 2,71$.

Beispiel 2

30

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren mit der Ausnahme, dass 973 g (9 mol) 1-Amino-2-cyanocyclopent-1-en anstelle von 2-Methyl-1,5-diaminopentan zugegeben wurde. Die Lösungsviskosität nach Temperung betrug $RV = 2,69$.

35

Vergleichsbeispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren mit der Ausnahme, daß 1081 g (9 mol) 6-Aminocapronsäure anstelle von 2-Methyl-1,5-diaminopentan zugegeben wurde. Die Lösungsviskosität nach Temperung betrug $RV = 2,70$.

40

Beispiel 3

Die Polymere aus Beispiel 1 und 2 und aus den Vergleichsbeispielen 1 und 2 wurden auf einer „Inventa“ Pilot Spinnanlage im H4S-Verfahren bei 5500 m/min im Standard-5 Titer 44f12 dtex (rund) bei identischen Maschineneinstellungen versponnen. Das Streckverhältnis betrug 1 : 1,40. Anschließend wurden die derart hergestellten Textilgarne auf einer Rundstrickmaschine (FAK 3.5 von Lawson Hemphill) jeweils zu einem Strickschlauch mit gleichem Garngewicht verarbeitet. Die Strickschlauch-Probekörper von Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 sowie von Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 2 10 wurden dann jeweils gemeinsam in einem einzigen Färbebad gefärbt. Die Färbung erfolgte mit einem handelsüblichen Metallkomplexfarbstoff (0,3 % Acidolschwarz MSRL, Flottenverhältnis 1:20, 1,0 % Uniperol AC, pH 7, Starttemperatur von 40°C, mit Heizrate 1,5°/min auf 98°C, 60 min bei 98°C, mit Warmwasser ausspülen, trocknen). Die relative Farbtiefe (Farbstärke) der beiden Strickstücke wurde anschließend mit 15 Hilfe eines Spektralfotometers (Colorflash C22S, Fa. Optronic) gemäß Methode Kubelka-Munk, analog DIN 53234 "Bestimmung der relativen Farbstärke", ermittelt.

Tab. 1: Relative Farbstärke von Garnen [%] nach Konkurrenzfärbung

Beispiel 1	Vergleichsbeispiel 1	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 2
250	100 *	260	100 *

20 * auf 100 % normiert

Aus Tabelle 1 geht hervor, dass Garne, welche aus Polyamiden aus Beispiel 1 bzw. 2 hergestellt wurden, bei der Konkurrenzfärbung mit Garnen der Polyamide aus den entsprechenden Vergleichsbeispielen 1 und 2, deutlich tiefer eingefärbt sind.

25 Um eine vorgegebene Farbtiefe von Garnen zu erreichen, benötigen demnach Garne aus Polyamiden gemäß Beispiel 1 bzw. 2 aufgrund ihrer höheren Anfärbeeschwindigkeit im Vergleich zu Garnen aus Polyamiden gemäß Stand der Technik kürzere Verweilzeiten in den entsprechenden Färbebädern. Somit lassen sich höheren Prozessgeschwindigkeiten bei der Anfärbung von Garnen aus Polyamiden gemäß Beispiel 1 bzw. 30 2 im Vergleich zu Garnen aus Polyamiden gemäß Stand der Technik realisieren. Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Polyamid bereitzustellen, das eine gegenüber Polyamiden gemäß Stand der Technik erhöhte Anfärbeeschwindigkeit aufweist, sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Polyamids.

Patentansprüche

1. Polyamid, dessen Hauptkette ein Amin, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Methyl-1,5-Diaminopentan und 1-Amino-2-R-cyclopent-1-en, wobei R eine gegenüber einer Aminogruppe zur Ausbildung einer Amidgruppe fähige funktionelle Gruppe darstellt, chemisch gebunden enthält.
5
2. Polyamid nach Anspruch 1, wobei die Hauptkette des Polyamids 1-Amino-2-R-cyclopent-1-en, wobei R eine gegenüber einer Aminogruppe zur Ausbildung einer Amidgruppe fähige funktionelle Gruppe darstellt, chemisch gebunden enthält.
10
3. Polyamid nach Anspruch 1 oder 2, wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Carbonsäure, Carbonsäureester, Carbonsäureamid und Nitril.
15
4. Polyamid nach Anspruch 1 oder 2, wobei R für Nitril steht.
5.
5. Polyamid nach Anspruch 1 oder 2, wobei R für Carbonsäure steht.
6.
6. Polyamid nach Anspruch 1 oder 2, wobei R für Carbonsäureester steht.
20
7. Polyamid nach Anspruch 6, wobei R für einen Carbonsäureester ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, s-Butyl-, i-Butyl- oder t-Butylester steht.
25
8. Polyamid nach Anspruch 1, wobei die Hauptkette des Polyamids 2-Methyl-1,5-Diaminopentan chemisch gebunden enthält.
9.
9. Polyamid nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei die Hauptkette des Polyamids ein Amin, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Methyl-1,5-Diaminopentan und 1-Amino-2-R-cyclopent-1-en, wobei R eine gegenüber einer Aminogruppe zur Ausbildung einer Amidgruppe fähige funktionelle Gruppe darstellt, mit einem Gehalt im Bereich von 0,001 Mol-% bis 2 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, chemisch gebunden enthält.
30
10. Verfahren zur Herstellung eines Polyamids, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung von zur Bildung eines Polyamids geeigneten Monomeren zu einem Polyamid in Gegenwart mindestens eines Amins, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Methyl-1,5-Diaminopentan und 1-Amino-2-R-cyclopent-1-en, wobei R eine gegenüber einer Aminogruppe zur Ausbildung einer Amidgruppe fähige funktionelle Gruppe darstellt, gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 durchführt.
35
40

11. Verfahren zur Herstellung eines Polyamids, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung von zur Bildung eines Polyamids geeigneten Oligomeren zu einem Polyamid in Gegenwart mindestens eines Amins, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Methyl-1,5-Diaminopentan und 1-Amino-2-R-cyclopent-1-en, wobei R eine gegenüber einer Aminogruppe zur Ausbildung einer Amidgruppe 5 fähige funktionelle Gruppe darstellt, gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 durchführt.
12. Fasern, Folien und Formkörper, enthaltend ein Polyamid gemäß den Ansprüchen 10 .1 bis 9.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 29 September 2004 (29.09.04) eingegangen,

ursprüngliche Ansprüche 1-11 geändert, ursprünglicher Anspruch 12 gelöscht]

1. Polyamid, dessen Hauptkette 1-Amino-2-R-cyclopent-1-en ist, wobei R eine gegenüber einer Aminogruppe zur Ausbildung einer Amidgruppe fähige funktionelle Gruppe darstellt, chemisch gebunden enthält.
5
2. Polyamid nach Anspruch 1, wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Carbonsäure, Carbonsäureester, Carbonsäureamid und Nitril.
- 10 3. Polyamid nach Anspruch 1, wobei R für Nitril steht.
4. Polyamid nach Anspruch 1, wobei R für Carbonsäure steht.
- 15 5. Polyamid nach Anspruch 1, wobei R für Carbonsäureester steht.
6. Polyamid nach Anspruch 5, wobei R für einen Carbonsäureester ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, s-Butyl-, i-Butyl- oder t-Butylester steht.
20
7. Polyamid nach Anspruch 1, wobei die Hauptkette des Polyamids 2-Methyl-1,5-Diaminopentan chemisch gebunden enthält.
8. Polyamid nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei die Hauptkette des Polyamids 1-Amino-2-R-cyclopent-1-en ist, wobei R eine gegenüber einer Aminogruppe zur Ausbildung einer Amidgruppe fähige funktionelle Gruppe darstellt, mit einem Gehalt im Bereich von 0,001 Mol-% bis 2 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, chemisch gebunden enthält.
25
9. Verfahren zur Herstellung eines Polyamids, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung von zur Bildung eines Polyamids geeigneten Monomeren zu einem Polyamid in Gegenwart von 1-Amino-2-R-cyclopent-1-en, wobei R eine gegenüber einer Aminogruppe zur Ausbildung einer Amidgruppe fähige funktionelle Gruppe darstellt, gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 durchführt.
30
- 35 10. Verfahren zur Herstellung eines Polyamids, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung von zur Bildung eines Polyamids geeigneten Oligomeren zu einem Polyamid in Gegenwart von 1-Amino-2-R-cyclopent-1-en, wobei R eine gegenüber einer Aminogruppe zur Ausbildung einer Amidgruppe fähige funktionelle Gruppe darstellt, gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 durchführt.
40

11. Fasern, Folien und Formkörper, enthaltend ein Polyamid gemäß den Ansprüchen 1 bis 8.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004817

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G69/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 639 819 A (FARKAS NICHOLAS ET AL) 17 June 1997 (1997-06-17) column 1, lines 40-54 example I	1,8-12
A		2-7
X	US 6 094 816 A (DOSHI SHAILESH) 1 August 2000 (2000-08-01) table 1	1,8-12
A		2-7
A	EP 0 083 907 A (CIBA GEIGY AG) 20 July 1983 (1983-07-20) page 1, paragraph 1 page 3, paragraph 2	1-12

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 August 2004

Date of mailing of the international search report

18/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Müller, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/004817

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5639819	A	17-06-1997	DE 69213730 D1 DE 69213730 T2 EP 0583243 A1 JP 6504304 T CA 2097614 A1 WO 9212194 A1		17-10-1996 03-04-1997 23-02-1994 19-05-1994 10-07-1992 23-07-1992
US 6094816	A	01-08-2000	CA 2263607 A1 WO 9811398 A1 DE 69719770 D1 DE 69719770 T2 EP 0928406 A1 JP 3481951 B2 JP 2001522446 T		19-03-1998 19-03-1998 17-04-2003 20-11-2003 14-07-1999 22-12-2003 13-11-2001
EP 0083907	A	20-07-1983	CS 235034 B2 DD 207382 A5 EP 0083907 A1 JP 58117256 A		16-04-1985 29-02-1984 20-07-1983 12-07-1983

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/004817

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
IPK 7 C08G69/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 639 819 A (FARKAS NICHOLAS ET AL) 17. Juni 1997 (1997-06-17)	1,8-12
A	Spalte 1, Zeilen 40-54 Beispiel I	2-7
X	US 6 094 816 A (DOSHI SHAILESH) 1. August 2000 (2000-08-01)	1,8-12
A	Tabelle 1	2-7
A	EP 0 083 907 A (CIBA GEIGY AG) 20. Juli 1983 (1983-07-20) Seite 1, Absatz 1 Seite 3, Absatz 2	1-12

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die gezeigt ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *g* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

10. August 2004

18/08/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Müller, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/004817

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5639819	A	17-06-1997	DE	69213730 D1		17-10-1996
			DE	69213730 T2		03-04-1997
			EP	0583243 A1		23-02-1994
			JP	6504304 T		19-05-1994
			CA	2097614 A1		10-07-1992
			WO	9212194 A1		23-07-1992
US 6094816	A	01-08-2000	CA	2263607 A1		19-03-1998
			WO	9811398 A1		19-03-1998
			DE	69719770 D1		17-04-2003
			DE	69719770 T2		20-11-2003
			EP	0928406 A1		14-07-1999
			JP	3481951 B2		22-12-2003
			JP	2001522446 T		13-11-2001
EP 0083907	A	20-07-1983	CS	235034 B2		16-04-1985
			DD	207382 A5		29-02-1984
			EP	0083907 A1		20-07-1983
			JP	58117256 A		12-07-1983